This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

HARVARD UNIVERSITY LIBRARY
Digitized by Google

Phys 2853.3

Harvard College Library

FROM THE

DANIEL TREADWELL FUND

Residuary legacy from Daniel Treadwell, Rumford Professor and Lecturer on the Application of Science to the Useful Arts 1834–1845.

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

MESSUNGEN

ÜBER DIE

DISPERSION UND ABSORPTION

VON LÖSUNGEN ANOMAL BRECHENDER SUBSTANZEN BIS ZU GROSSEN VERDÜNNUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (II. SEKTION)

DER

K. B. LUDWIGS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

VORGELEGT VON

KARL STÖCKL
AUS EICHSTÄTT.

TÜBINGEN
DRUCK VON H. LAUPP JR.
1900.

Digitized by Google

Phys 2853.3

HARVARD COLLEGE
MAY 11 1907
LIBRARY.
Treadwell fund.

Digitized by Google

Einleitung.

Die im folgenden behandelte Aufgabe wurde mir von meinem verstorbenen Lehrer, Herrn Professor Dr. Ritter von Lommel, gestellt.

1. „Es soll die Aenderung des Verlaufes der Dispersionskurven von Lösungen stark absorbierender Farbstoffe mit der Konzentration untersucht werden. Insbesondere soll der Verlauf der Dispersion sehr wenig konzentrierter Lösungen studiert werden."

2. In den vollständigen Dispersionsgleichungen tritt der Brechungsexponent stets in Verbindung mit dem Extinktionskoeffizienten auf. Infolgedessen wurden auch Absorptionsmessungen für die verschiedenen Konzentrationsgrade, für welche die Dispersionsmessungen mitgeteilt sind, angestellt.

Es wurden so untersucht:

I. Lösungen von Cyanin in Alkohol von einer Stammlösung (0,002 594 Gewichtsteile Cyanin auf 1 Gewichtsteil Alkohol) bis zu einer Verdünnung auf $\frac{1}{128}$.

II. Lösungen von Fuchsin in Alkohol von einer Stammlösung (0,001 227 Gewichtsteile Fuchsin auf 1 Gewichtsteil Alkohol) bis zu einer Verdünnung auf $\frac{1}{40}$.

Ferner suchte ich 3. den Verlauf der Absorption in verschieden konzentrierten Lösungen von übermangansaurem Kali in Wasser messend zu verfolgen. Das übermangansaure Kali besitzt bekanntlich 5 Absorptionsmaxima.

4. Es ist eine bekannte Thatsache, dass Jod in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden gefärbt ist. Ich suchte die Grösse und den Verlauf der Absorptionskoeffizienten und Extinktionskoeffizienten für gleich konzentrierte Lösungen von Jod in

1. Alkohol
2. Schwefelkohlenstoff
3. Aether
4. Chloroform
5. Benzol

zu bestimmen.

Digitized by Google

5. Im Anhang ist die Theorie der Dispersion vom Standpunkte der hydrodynamischen Theorie aus gegeben.

Es obliegt mir noch die Pflicht, in dankbarer Erinnerung zu gedenken meines inzwischen verstorbenen Lehrers, des Herrn Professors Dr. Eugen von Lommel, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir stets fördernd zur Seite stand.

Tiefgefühltesten Dank sage ich Herrn Professor Dr. Leo Graetz für die liebevolle Fürsorge, mit der er meine Arbeit verfolgte, ebenso Herrn Professor Dr. Donle, Herrn Dr. Fomm.

Besondern Dank schulde ich Herrn Privatdocenten Dr. Korn, der mich in die theoretische Behandlung dieser Frage, vom Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie, wie vom Standpunkte der hydrodynamischen Theorie aus, einführte.

Digitized by Google

§ 1. Historische Uebersicht.

Für durchsichtige Körper giebt die bekannte Formel von Cauchy den Verlauf des Brechungsindex in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes mit hinreichender Genauigkeit wieder.

Die ersten, die es versuchten, die beschränkenden Annahmen, von denen Cauchy ausging, fallen zu lassen, waren Sellmeier[1]) und, nach einer Notiz von Lord Rayleigh[2]), Maxwell[3]).

Sellmeier nahm an, dass die Verschiedenheit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in den Körpern eine direkte Wirkung der durch die Aetherschwingungen in Mitschwingungen versetzten Körperteilchen ist. Im Laufe seiner Untersuchungen trat er der Frage näher, was eintreten wird, wenn die Schwingungsdauer des auffallenden Lichtes die gleiche ist, wie die Eigenschwingungsdauer der Moleküle. Er kam auf Grund rein theoretischer Erörterungen zu dem Resultate:

1. Die Lichtschwingungen werden in diesem Falle von dem Körper stark absorbiert.

2. In der Nähe dieser Strahlen, deren Schwingungsdauer zusammenfällt mit der Dauer der Eigenschwingungen der Moleküle, werden Strahlen kürzerer Wellenlänge weniger abgelenkt als solche grösserer Wellenlänge.

Experimentell war die Erscheinung der anomalen Dispersion von le Roux[4]) entdeckt worden. Er hatte im Jahr 1862 gefunden, dass Joddampf die roten Strahlen stärker bricht als die blauen. Dieser merkwürdigen Erscheinung hatte man aber keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt und sie in Vergessenheit geraten lassen.

Später stellte Christiansen[5]) die Erscheinungen der ano-

---

[1]) Sellmeier: Pogg. Ann. 143, p. 272, 1871. — 145, p. 399, p. 520, 1872.

[2]) Lord Rayleigh: Phil. Mag. 48 p. 151, 1899,

[3]) Maxwell: Math. Tripos Examination im Cambridge Calendar für 1869.

[4]) Le Roux: Comp. Rend. t. 55, p. 126, 1862.

[5]) Christiansen: Pogg. Ann. 141, p. 470, 1870. — 143, p. 250, 1871. — 146, p. 154, 1872.

Digitized by Google

malen Dispersion fest durch Studien an einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung von Fuchsin. Indem er ein sehr spitzes Prisma benutzte, erhielt er folgende Brechungsexponenten:

äusserstes Rot	1,450
Gelb	1,516
Blau	1,388
Violett	1,374

Unabhängig von Christiansen und gleichzeitig mit ihm studierte Kundt[2]) die Dispersion stark absorbierender Medien. Er stellte fest, dass sämtliche Körper mit Oberflächenfarben die anomale Dispersion zeigen. Körper mit Oberflächenfarben sind jene, welche einzelne Strahlen des sichtbaren Spektrums wenig oder gar nicht, andere sehr stark absorbieren. Die Resultate seiner Studien fasste er in folgenden Sätzen zusammen:

1. Die Brechungsexponenten des Lichtes für Körper mit Oberflächenfarben nehmen ausserordentlich rasch zu, wenn sich die Schwingungsdauer den absorbierten Strahlen durch Abnahme nähert; sie nehmen ausserordentlich rasch ab, wenn sich die Schwingungsdauer den absorbierten Strahlen durch Zunahme nähert; und zwar so, dass die Wellen grösserer Schwingungsdauer, welche von denen kleinerer Schwingungsdauer durch das Absorptionsgebiet getrennt sind, stärker gebrochen werden können, als die letzteren.

2. Die anomale Dispersion nimmt in den Lösungen kontinuierlich mit der Konzentration zu.

3. Bei stark konzentrierten Lösungen zeigt sich das Spektrum an den Enden nicht so scharf abschneidend, wie bei der gewöhnlichen Dispersion. Die Fraunhofer'schen Linien sind nicht so scharf zu sehen, sondern undeutlicher und verwaschener.

Hurion[3]) nahm die Arbeiten von Le Roux wieder auf und untersuchte die Dispersion des Lichtes in Joddampf und Jodlösungen. Er berechnete mittels der Wüllner'schen Formel

$$\frac{P}{D}(N-1) = \frac{p_1}{d_1}(n_1-1)+\frac{p_2}{d_2}(n_2-1)$$

aus den Brechungsexponenten einer normal brechenden Jodlösung und aus dem Brechungsexponenten des angewandten Lösungsmittels die Brechungsindices des anomal brechenden Jod.

Nach Kundt studierte die Abhängigkeit der anomalen Dispersion

[2]) Kundt: Pogg. Ann. 142, p. 163, 1871. — 143, p. 259, 1871. — 144, p. 128, 1872. — 145, p. 67, p. 164, 1872.

[3]) Hurion: Ann. de l'école norm (2) VI, p. 367, 1878.

Digitized by Google

von der Konzentration Sieben[1]) und Stscheglayew[2]). Ersterer benutzte alkoholische Lösungen von Cyanin, Fuchsin, Anilinblau, Chlorophyll, letzterer Anilinlösungen von Fuchsin. Ganz besonders umfassende Studien aber über das Spektrum stark absorbierender Farbstofflösungen machte Ketteler[3]) und teilweise im Verein mit ihm Pulfrich[4]). Sie stellten durch weitgehende Berechnungen die Uebereinstimmung der experimentell gefundenen Resultate mit den theoretisch gefundenen fest.

Auch Lommel[5]) machte zahlreiche Messungen an alkoholischen Fuchsin- und Cyaninlösungen und suchte die Giltigkeit seiner Formeln experimentell zu erhärten.

Pflüger[6]) bestimmte die Brechungsexponenten des festen Fuchsin und Cyanin auf direktem experimentellem Wege, ebenso die Extinktionsindices. Indirekt hatte Walter[7]) obige Grössen gefunden, indem er aus den Konstanten der elliptischen Polarisation mit Hilfe der Formeln von Cauchy die Werte für n und $\varkappa$ beberechnete, Arbeiten, welche Pflüger für seine Beobachtungen nochmals durchführte.

Indirekt hatten auch E. Wiedemann[8]), Lundquist[9]), Merkel[10]) die Brechungsexponenten bezw. Extinktionskoeffizienten durch Beobachtung der Konstanten der elliptischen Polarisation an Farbstoffschichten bestimmt.

S. Bloch[11]) hatte in seinen Arbeiten: „Messungen des Absorptionsvermögens für das Licht von dünnen Schichten, die eine Metallreflexion zeigen" und „über anomale Dispersion" auf direktem und indirektem Wege die Extinktionsindices bezw. Brechungsexponenten mit Hilfe von dünnen mit Fuchsin getränkten Collodiumhäutchen bestimmt.

---

[1]) Sieben: Wied. Ann. 8, S. 137, 1879; 23, S. 312, 1884.

[2]) Stscheglayew: Journ. de phys. III. sér. 4, S. 546, 1895; Journ. russ. phys.-chem. Gesell. 28, p. 41, 1896.

[3]) Ketteler: Theoretische Optik. Braunschweig 1885.

[4]) Pulfrich: Wied. Ann. 15, p. 337, 1882.

[5]) E. v. Lommel: Wied. Ann. 3, S. 339, 1878.

[6]) Pflüger: Wied. Ann. 56, p. 412, 1895. — 58, p, 670, 1896. — 65, p. 173, 1898.

[7]) Walter: Oberflächen- und Schillerfarben, Braunschweig 1895.

[8]) E. Wiedemann: Pogg. Ann. 151, p. 1, 1874.

[9]) Lundquist: Pogg. Ann. 152, p. 565, 1874.

[10]) Merkel: Wied. Ann. 19, p. 1, 1883.

[11]) S. Bloch: C.R. 116, p. 646, 1893; C.R. 117, p. 661, 1893; Journ. de phys. (3) 7. Febr. 1898.

Digitized by Google

R. W. Wood[1]) verfolgte die anomale Dispersion des Cyanin, indem er diesen Farbstoff in Canadabalsam feinst verteilte.

Zahlreiche Absorptionsbestimmungen an Farbstofflösungen, insbesondere über die Abhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums von dem Lösungsmittel, führte Katz[2]) aus.

Messungen an einem Prisma von festem Fuchsin hatte schon Wernicke[3]) angestellt.

A. Winkelmann[4]) untersuchte die anomale Dispersion gefärbter Gläser.

Ueber die anomale Dispersion von leuchtendem Natriumdampf schrieben Henry Becquerel[5]) und Kundt[6]). Winkelmann[7]) versuchte, die anomale Dispersion glühender Metalldämpfe nachzuweisen.

Ebenso wie die stark absorbierenden Farbstoffe zeigen auch die Metalle einen anomalen Verlauf des Brechungsexponenten; diesbezügliche Studien machten Kundt, Rathenan, Wernicke, Du Bois, Rubens, Shea, Pflüger, Quinke, Glan, Schenk, Walter.

Hand in Hand mit diesen experimentellen Forschungen gingen theoretische Studien über die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Schwingungsdauer. Alle Theorien, welche den vollständigen Verlauf der Dispersion, also auch in der Nähe des Absorptionsmaximums, zu erklären vermögen, gründen sich auf die Annahme, dass die Dispersion des Lichtes durch die Körper bedingt ist durch das Mitschwingen der körperlichen Moleküle (elastische Theorien) oder durch elektrische, in den Molekülen erregte Schwingungen (Theorien vom Standpunkte der elektromagnetischen Lichttheorie aus).

Theorien der vollständigen Dispersion, ausgehend von der elastischen Theorie, schrieben Helmholtz[8]), der die Arbeiten Sellmeier's verbesserte, ferner von Lommel[9]) und Ketteler[10]). Die beiden letztgenannten Forscher stellten auch zahlreiche experimentelle Untersuchungen über die Richtigkeit ihrer Folgerungen an.

---

[1]) R. W. Wood: Phil. Mag. 46, p. 380, 1898.
[2]) Katz: Inaug.-Diss. Erlangen 1898.
[3]) Wernicke: Pogg. Ann. 155, p. 93, 1875.
[4]) Winkelmann: Wied. Ann. 40, S. 661, 1890.
[5]) H. Becquerel: Compt. Rend. 128, p. 145, 1898.
[6]) Kundt: Wied. Ann. 10, p. 321, 1880.
[7]) Winkelmann: Wied. Ann. 32, p. 439, 1887.
[8]) v. Helmholtz: Pogg. Ann. 154, p. 282, 1875.
[9]) v. Lommel: Wied. Ann. 3, S. 339, 1878.
[10]) Ketteler: Theoretische Optik.

Digitized by Google

Vom Standpunkte der elektromagnetischen Theorie aus behandelten den Gegenstand Helmholtz[1]), Kolaček[2]), Drude[3]), Ebert[4]), Reiff[5]), Goldhammer[6]).

Erwähnt sei hier noch die Arbeit von Breuer[7]), der in übersichtlicher Weise die verschiedenen Theorien in einem Werke zusammenstellte.

In den Endformeln, zu denen alle diese Theorien führen, ist eine Beschränkung der Giltigkeitsgrenzen für die Wellenlänge, bezw. Schwingungsdauer nicht enthalten. Wenn die Eigenschwingungsdauern der Moleküle, bezw. deren Oberschwingungen, im Bereiche der Schwingungsdauern der sichtbaren Strahlen liegen, so haben wir die optisch anomale Dispersion. Sie können aber auch im Gebiete der ultraroten und ultravioletten Strahlen liegen. In diesen Spektralgebieten stellten Wüllner[8]), Rubens[9]), Snow[10]), Paschen[11]), Aschkinass[12]), Pflüger[13]) Messungen an absorbierenden Substanzen, bezw. Studien über die Giltigkeit der Ketteler-Helmholtz'schen Formeln an.

§ 2. Experimentelle Bestimmung der Brechungsexponenten n und der Extinktionskoeffizienten $\varkappa$.

I. Bestimmung der $\varkappa$.

1. Die Grösse $\varkappa$ ist dadurch definiert, dass die Amplitude eines auffallenden Lichtstrahles von der Wellenlänge λ_0 im luftleeren Raum beim Durcheilen einer Schicht von der Dicke λ_0 im Verhältnis $1 : e^{2\pi\varkappa}$ abnimmt. $\varkappa$ heisst der Extinktionskoeffizient.

---

[1]) v. Helmholtz: Wied. Ann. 48, p. 389, 1893.

[2]) Kolaček: Wied. Ann. 32, p. 224, 428, 1887; Wied. Ann. 34, p. 673, 1888.

[3]) Drude: Wied, Ann. 48, p. 536, 1893; Physik des Aethers. Stuttgart 1894, S. 518 ff.

[4]) Ebert: Wied. Ann. 48, p. 1, 1893.

[5]) Reiff: Wied. Ann. 55, p. 82, 1895.

[6]) Goldhammer: Wied. Ann. 47, p. 93, 1892.

[7]) Breuer: Uebersichtliche Darstellung der mathematischen Theorien über die Dispersion des Lichtes. Erfurt, Bacmeister 1891.

[8]) Wüllner: Wied. Ann. 23, p. 306, 1884.

[9]) Rubens: Wied. Ann. 53, p. 276, 1894. — 54, p. 476, 1895.

[10]) Snow: Wied. Ann. 47, p. 208, 1892.

[11]) Paschen: Wied. Ann. 53, p. 812, 1894.

[12]) Aschkinass: Drude's Ann. 1, p. 42, 1900.

[13]) Pflüger: Wied. Ann. 65, p. 173, 1898.

Digitized by Google

Beträgt die Dicke der Schicht nicht λ_0, sondern d, so wird die Amplitude der Schwingung beim Verlassen derselben auf $e^{-2\pi\varkappa\frac{d}{\lambda_0}}$ geschwächt sein.

Die Intensität eines Lichtstrahles ist dem Quadrat der Amplitude proportional. Setzen wir die Intensität des auffallenden Strahles $= 1$, so wird sie, wenn sie eine Schicht von der Dicke d durchdrang, nur noch $e^{-4\pi\varkappa\frac{d}{\lambda_0}}$ betragen. Haben wir zwei Schichten von derselben Substanz, die sonst völlig gleiche Beschaffenheit, aber verschiedene Dicken d_1 u. d_2 haben, so wird die Intensität des Strahles nach Durcheilen der einen Schicht sein: $J_0\ e^{-4\pi\varkappa\frac{d_1}{\lambda_0}}$, beziehungsweise $J_0\ e^{-4\pi\varkappa\frac{d_2}{\lambda_0}}$, wenn J_0 die Intensität des auffallenden Strahles darstellt. Also:

$$J_1 = J_0\ e^{-4\pi\varkappa\frac{d_1}{\lambda_0}};$$

$$J_2 = J_0\ e^{-4\pi\varkappa\frac{d_2}{\lambda_0}};$$

$$log\ J_1 = log\ J_0 - 4\pi\varkappa\frac{d_1}{\lambda_0}\ log\ e;$$

$$log\ J_2 = log\ J_0 - 4\pi\varkappa\frac{d_2}{\lambda_0}\ log\ e;$$

$$log\ J_1 - log\ J_2 = \frac{4\pi\varkappa}{\lambda_0}\ log\ e\ (d_2 - d_1)$$

$$log\ \frac{J_1}{J_2} = \frac{4\pi\varkappa}{\lambda_0}\ (d_2 - d_1)\ log\ e.$$

Aus dieser Gleichung können wir den Extinktionskoeffizienten $\varkappa$ berechnen, wenn wir kennen:

a) die Differenz $d_2 - d_1$ der durcheilten Schicht;

b) die Wellenlänge der angewandten Lichtart λ_0;

c) das Verhältnis $\frac{J_1}{J_2}$.

2. Bestimmung des Verhältnisses $\frac{J_1}{J_2}$.

Zur Bestimmung der Grösse $\frac{J_1}{J_2}$ giebt es verschiedene Methoden und Apparate; mir stand ein Vierordt'sches Spektrophotometer zur Verfügung. Dasselbe trägt am vorderen Ende des Collimators einen Doppelspalt. Die beiden Spalten stossen scharf aneinander und

Digitized by Google

können unabhängig von einander und symmetrisch zur Nullstellung erweitert und verengt werden.

Lässt man das von derselben Lichtquelle ausgehende homogene Licht durch zwei verschieden dicke Schichten einer absorbierenden Substanz gehen, welche so vor dem Doppelspalt aufgestellt werden, dass die Scheidungslinie des Doppelspaltes und die Trennungslinie der beiden verschieden dicken Schichten derselben Substanz in einer Horizontalebene liegen, so werden die beiden Spaltbilder nicht mehr gleich hell erscheinen. Wir können aber beide Bilder wieder gleich hell machen, dadurch, dass wir die Breite des einen Spaltes ändern. Gleiche Helligkeit tritt ein, wenn die Spaltbreiten sich umgekehrt verhalten wie die auf dieselben fallenden Lichtmengen wenn

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{b_2}{b_1};$$

die obige Gleichung nimmt also die Form an:

$$log\frac{b_2}{b_1} = \frac{4\pi\varkappa}{\lambda}(d_2 - d_1)\ log\ e;$$

$$\varkappa = \frac{1 \quad . \quad 1}{4\pi\ .\ (d_2 - d_1)\ log\ e}\ .\ \lambda\ .\ log\frac{b_2}{b_1}.$$

Die Grösse $K = \frac{1}{(d_2 - d_1)\ log\ e}\ log\ \frac{b_2}{b_1}$ bezeichnet man häufig als Absorptionskoeffizienten. Aus dem Absorptionskoeffizienten wird der Extinktionskoeffizient gefunden durch die Gleichung:

$$\varkappa = \frac{K\ .\ \lambda}{4\pi}.$$

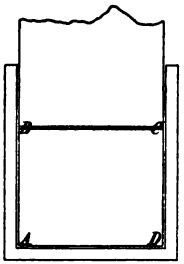
3. Herstellen zweier verschieden dicker Flüssigkeitsschichten. Anbringen derselben vor dem Spalt.

Zwei verschieden dicke Schichten derselben Substanz stellen wir uns, wenn es sich um eine Flüssigkeit handelt, am besten dadurch her, dass wir in einen Glastrog einen Glaswürfel legen. Giessen wir in den Trog Flüssigkeit, so wird dieselbe da, wo der Glaskörper eingeschaltet ist, dünner. Der Dickenunterschied d der beiden Flüssigkeitsschichten ist gleich der Dicke des eingesenkten Glaskörpers.

Der von der Firma Krüss dem Vierordt'schen Apparat beigegebene Glastrog war aber nicht zu verwerten. Denn derselbe hatte eine lichte Oeffnung von 1 cm und auch da, wo der Schultz'sche Glaskörper eingesenkt war, betrug die Dicke der Flüssigkeitsschicht immerhin noch 1 mm. Eine solche Schicht aber löscht, wenn es sich um stark absorbierende Stoffe handelt, das durchdringende Licht vollständig aus. Man erhält im Absorptionsspektrum zwei überein-

Digitized by Google

ander liegende schwarze Streifen, welche eine Helligkeitsvergleichung unmöglich machen.



Nimmt man aber einen Glastrog, dessen innere Oeffnung schon an und für sich gering ist, vielleicht 2 mm, so kann man den lichten Raum dadurch bis auf Bruchteile von $\frac{1}{10}$ mm verringern, dass man eine Glasplatte ABCD, welche vielleicht bis zur Hälfte des Glastroges reicht, hineinstellt; darauf stellt man eine zweite Platte von genau demselben Material und derselben Oberflächenbeschaffenheit, welche eine ganz geringe Dickendifferenz gegen die erste Platte zeigt.

Das Material und die Oberflächenbeschaffenheit der beiden Platten muss genau gleich sein, damit die reflektierte Lichtmenge beim Uebergang — absorbierende Flüssigkeit-Glasplatte — oben und unten gleich gross ist. Solche Glasplatten hatte ich mir mehrere von verschiedener Dicke aber demselben Material aus einem Glasplattensatz geschnitten.

Es ist notwendig, dass die Trennungsgerade BC der beiden verschieden dicken Flüssigkeitsschichten und die Trennungslinie des Doppelspaltes in derselben Horizontalebene liegt, so dass die Lichtquelle die erstere auf die letztere projiziert. Denn nur dadurch wird es möglich, dass die Spektren, deren einzelne Teile bezüglich ihrer Helligkeit verglichen werden sollen, scharf aneinanderstossen, und dies ist zu einer guten Beobachtung nötig.

Um nun diese Stellung stets genau und rasch festlegen zu können, wurde der Glastrog in einem Blechkästchen untergebracht. Dasselbe war an einem langen Stiel so am Arbeitstisch befestigt, dass es federnd gegen die Spaltplatte des Spektrophotometers drückte. In der Höhe des Doppelspaltes trug das Kästchen einen schmalen Ausschnitt, durch welchen das Licht eindrang, während alles seitliche Licht abgehalten wurde.

4. Lichtquelle; Abhaltung der strahlenden Wärme.

Als Lichtquelle diente eine 50 kerzige elektrische Glühlampe. Die strahlende Wärme, welche eine Aenderung der Temperatur und ein rasches Verdampfen des Lösungsmittels herbeigeführt hätte, wurde durch eine dicke Wasserschicht, welche zwischen Lichtquelle und Apparat eingeschaltet war, abgehalten. Die Abhaltung gelang so vollständig, dass während einer Beobachtungsreihe die Flüssigkeit die Zimmertemperatur beibehielt und Schwankungen über 0,5° nicht vorkamen.

Der Einfluss von so geringen Temperaturschwankungen hat auf

Digitized by Google

Absorptionsmessungen keinen Einfluss. Er würde erst an Stellen in Betracht kommen, die wegen der Mängel, die photometrischen Arbeiten durch die Beschaffenheit des menschlichen Auges überhaupt anhaften, an und für sich keine Giltigkeit mehr haben.

5. Notwendigkeit der senkrechten Incidenz.

Es ist notwendig, dass das Licht auf die Glasplatte senkrecht auffällt; denn die Menge des absorbierten Lichtes ist bei senkrechter Incidenz eine andere als bei schiefer. Die unten angegebenen Werte für $\varkappa$ gelten nur für senkrechte Incidenz.

6. Auswertung der Skala, längs welcher das Beobachtungsfernrohr gleitet, zur Ortsbestimmung im Spektrum.

Die Wellenlänge des Lichtes, welche einer bestimmten Angabe der Skala, längs welcher das Beobachtungsfernrohr gleitet, entspricht, wird folgendermassen gefunden:

Das Fadenkreuz des Beobachtungsfernrohres wurde auf die einzelnen Fraunhofer'schen Linien eingestellt und die Angaben der Skala und Trommel notiert. Diese Zahlen wurden als Ordinaten eines rechtwinkeligen Koordinatensystems aufgetragen, als Abszissen die Wellenlängen der Fraunhofer'schen Linien nach den Angaben Rowlands. Die so gewonnenen Punkte wurden durch einen Kurvenzug verbunden. Durch Interpolieren wurde die einer bestimmten Stellung des Fernrohres entsprechende Wellenlänge hieraus gefunden. Ein Beispiel für derartige Aichungen der Skala bietet Figur 1.

7. Messung der Dickendifferenz $d_2 - d_1$.

Eine Betrachtung der Gleichung (S. 11)

$$\varkappa = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{1}{log\, e \,.\, (d_2 - d_1)} \lambda \,.\, log \frac{b_2}{b_1}$$

lehrt, dass eine sehr genaue Bestimmung der Dickendifferenz $d_2 - d_1$ nötig ist. Denn da es sich, wie oben erwähnt, um sehr geringe Dickendifferenzen handelt, Bruchteile von $\frac{1}{10}$ mm, und $d_2 - d_1$ als Faktor auftritt, so würden unter Umständen kleine Fehler einen bedeutenden Einfluss auf die Berechnung der Grösse $\varkappa$ ausüben.

Die Messung der Dicke der Platten wurde mittels des Sphärometers ausgeführt. Um die Stellung der Sphärometerschraube, bei welcher der Stift die Glasplatte gerade berührt, genau zu bestimmen, wurde die Methode von Koch[1]) der wandernden Interferenzstreifen benutzt.

[1]) Koch: Wied. Ann. 3, S. 611, 1878.

Digitized by Google

8. Aenderung der Spaltbreiten. Anordnung der Versuche.

Der eine Spalt, der hinter der dünneren Schicht liegt, wurde während einer ganzen Beobachtungsreihe auf konstanter Breite gelassen, auf jener, welche dem Teilstrich 50 oder 100 entspricht. Der hinter der dickeren Schicht liegende Spalt wurde dann durch Drehen an der entsprechenden Trommel um eine gewisse Anzahl von Teilstrichen erweitert. Dann wurde nach Einsetzen des Okularspaltes im Beobachtungsfernrohr das letztere dem Spektrum entlang geführt, bis man an eine Stelle kam, die oben und unten gleich hell erschien. Solcher gleich heller Stellen gab es je eine auf jeder Seite des Absorptionsmaximums, wenn es im sichtbaren Teile des Spektrums liegt. Waren diese gleich hellen Stellen gefunden, so wurde der Spalt hinter der dickeren Schicht wieder um eine gewisse Anzahl von Trommelteilstrichen verbreitert, die entsprechenden gleich hellen Stellen im Spektrum gesucht und so fortgefahren, bis man sich von beiden Seiten her allmählich dem Maximum genähert hatte.

Es wurden stets zahlreiche Messungen angestellt und zwar sowohl, indem ich von verschiedener Spaltweite b_1 (50 oder 100 Trommelteile) ausging, als auch bei verschiedener Dickendifferenz der absorbierenden Schichten.

Die aus der Formel $K = \frac{1}{(d_2 - d_1) log\, e}\, log\, \frac{b_2}{b_1}$ berechneten Absorptionskoeffizienten wurden dann auf Koordinatenpapier aufgetragen, als Abscissen die Wellenlängen, als Ordinaten die K und zwar in grossem Massstabe.

Aus den K wurden die Extinktionskoeffizienten $\varkappa$ berechnet nach der Formel

$$\varkappa = \frac{K \,.\, \lambda}{4 \,.\, \pi};$$

II. Bestimmung der n.

9. Die Grösse n, der Brechungsexponent, kann, wie die Grösse $\varkappa$ auf direktem und indirektem Wege bestimmt werden. Will man n und $\varkappa$ auf indirektem Wege bestimmen, so beobachtet man die Konstanten der elliptischen Polarisation und berechnet dann obige Grössen mit der Reflexionsformel von Cauchy.

Die nachfolgenden direkten Dispersionsmessungen wurden mittels eines Spektrometers von Victor von Lang, konstruiert von Schmiedt

Digitized by Google

und Hänsch, ausgeführt. Der Teilkreis erlaubte eine Ablesung auf 10″, während bei einiger Uebung 5″ geschätzt werden konnten.

Die starke Absorption der benutzten Lösungen machte die Anwendung von sehr dünnen prismatischen Schichten notwendig. Infolge dessen durfte, namentlich bei einigermassen konzentrierten Lösungen, der Oeffnungswinkel des Prismas nur wenige Grade betragen. Zur Herstellung prismatischer Flüssigkeitsschichten benutzte ich planparallele Platten, die durch mechanische Hilfsmittel so unter einem bestimmten Winkel zusammengehalten wurden, dass derselbe während einer Messung konstant blieb. Die Flüssigkeit wurde durch kapillare Attraktion an der Brechungskante hochgezogen und festgehalten.

Bei dieser Art von Prismen musste der brechende Winkel vor und nach jeder Messung bestimmt werden, um sich zu überzeugen, dass er sich während der Messung nicht geändert hatte. Diesem Nachteil standen jedoch 2 wesentliche Vorteile gegenüber, die sie in diesem Falle vor Flüssigkeitsprismen mit festem brechenden Winkel voraus hatten:

1) Man war nicht an einen bestimmten Winkel gebunden, sondern konnte ihn zweckmässig, je nach dem Konzentrationsgrad der Lösung variieren.

2) Es war notwendig, dass nach jeder Messung das Prisma peinlich sauber gereinigt wurde; dies wäre für zusammenhängende Prismen eine sehr zeitraubende und in dem erforderlichen Grade vielleicht unmögliche Arbeit gewesen. Bei dem erwähnten Flüssigkeitsprisma aber konnten die Platten jederzeit auseinandergenommen und sehr sorgfältig gereinigt werden.

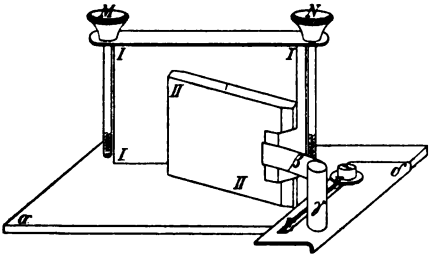
Hatte ich einen Farbstoff in einem Mittel gelöst, welches an der Luft nicht rasch verdampft, z. B. Wasser, so benutzte ich folgendes Prisma:

Die beiden Schrauben *M* und *N* drückten eine planparallele Glasplatte *I* fest gegen den Metallboden α; eine Metallfeder β drückte die Glasplatte *II*, die auch planparallele war, gegen die Glasplatte *I*. Die Metallfeder war an einem Metallstift γ befestigt, der auf den Schieber δ aufgelötet war. Dieser Schieber δ liess sich längs der Führung *E* verschieben und damit konnte der Winkel zwischen den beiden Glasplatten beliebig geändert werden.

Wurde aber ein Lösungsmittel mit niedrigem Siedepunkte benutzt, wie Alkohol, Benzol, Aether, so wurden 2 schmale planparallele Glasplatten angewandt, die oben durch ein Hartgummikäppchen,

Digitized by Google

in welches Gips eingelassen war, unter einem bestimmten Winkel zusammengehalten waren. Dieses Flüssigkeitsprisma wurde in einen Glastrog, der 2 planparallele Gegenwände besass, gestellt. Durch eine genaue passende Glasplatte konnte der Glastrog oben abgeschlossen werden. In kleinen Hartgummischälchen wurde in diesen Glastrog noch gebracht einmal einige Tropfen des Lösungsmittels, damit sich während der Messung, wenn der Glastrog durch die oben erwähnte Glasplatte geschlossen war, die gleiche Dampfspannung bilde und so ein Verdunsten des Lösungsmittels aus der Lösung und damit eine Aenderung des Konzentrationsgrades leichter vermieden würde. In einem zweiten Hartgummi - Schälchen wurden ferner noch untergebracht einige Stückchen Chlorcalcium, welche verhindern sollten, dass der Alkohol aus der unter dem abgeschlossenen Glastrog befindlichen Luft Wasserdampf anziehe und so sein spezifisches Gewicht ändere.



Von der Lösung wurden dann mittels einer Pipette auf den Boden des Glastroges einige Tropfen geschüttet, die durch kapillare Attraktion an der schneidenden Kante der beiden Glasplatten hochgezogen wurden. Hierauf wurde, wie erwähnt, die obere Oeffnung des Glastroges durch die Glasplatte verschlossen. Mit Hilfe der obigen Vorsichtsmassregeln wurde eine Aenderung des Konzentrationgrades während einer Messung vermieden; die Messung derselben Fraunhofer'schen Linie ergab am Anfang und Ende einer Beobachtungsreihe innerhalb der Genauigkeitsgrenzen des Apparates dieselbe Ablesung.

10. Temperaturkorrektion. Notwendigkeit einer konstanten Temperatur.

Nach Wüllner (P. A. 133. p. 1, 1868) lässt sich für Flüssigkeiten wie Alkohol innerhalb eines nicht allzu weiten Intervalles der Brechungsexponent darstellen als eine lineare Funktion der Temperatur:

$$n = n_0 - \varepsilon t, \text{ wo nach ihm } \varepsilon = 0{,}00039 \text{ ist.}$$

Für einen Grad Temperaturänderung beträgt also die Aenderung des Brechungsexponenten 4 Einheiten der 4. Dezimale. Da nun bei den angestellten Versuchen der Grad der Konzentration nur gering

Digitized by Google

war und mithin der Einfluss der anomal brechenden Substanz sich erst in der 3ten und 4ten Dezimale geltend machte, so war es notwendig, entweder nur solche Resultate zu verwerten, die bei derselben Temperatur gewonnen waren, oder aber die Resultate mittels obiger Formel zu reduzieren. Nun ist wohl der Temperaturkoeffizient des Alkohol bekannt und Sieben stellte auch Messungen an über den von einigen Farbstoffen. Es schien mir aber zur Gewinnung guter, mit einander vergleichbarer Werte des Brechungsexponenten bei verschiedenen Konzentrationen von Vorteil, von vornherein zu trachten, die Messungen möglichst bei derselben Temperatur anzustellen. Die hier mitgeteilten Resultate sind erhalten bei einer Zimmertemperatur von 15°, so dass vor der Messung, während derselben und zum Schlusse die Temperaturen nicht um mehr als $\pm (\frac{1}{4})^0$ von einander abwichen.

11. Gewinnung fester Punkte im Spektrum durch absorbierende Gläser und Gelatinefolien. Abblendung.

Die Abweichung der Farbenfolge in einem Spektrum, das eine wenig konzentrierte Farbstofflösung entwirft, von dem des durchsichtigen Lösungsmittels ist sehr gering; sie macht sich in erster Linie dadurch geltend, dass die Farbe in der Nähe des Absorptionsstreifens nicht rein erscheint, sondern verwaschen, und dass die Fraunhofer'schen Linien sich nicht so scharf zeigen. Die am meisten abweichenden Strahlen sind ja, wie es auch die Theorie erfordert, in der Nähe des Absorptionsmaximums gelegen. Infolge dessen ist die Intensität dieser Strahlen sehr geschwächt, so dass die nicht oder nur wenig geschwächten Strahlen ihren Eindruck auf das Auge verdecken. Erst wenn man die nicht absorbierten Strahlen durch geeignete Substanzen, welche die am meisten geschwächten Strahlen durchlassen, auslöscht, gelingt es, auch die geschwächten Strahlen messend zu verfolgen.

Zur Abblendung wurden benutzt farbige Gläser und namentlich Gelatinefolien. Die Anwendung dieser Medien bot aber zugleich noch einen anderen Vorteil.

Mittels des Vierordt'schen Spektrophotometers wurden die Grenzen der Absorption für die einzelnen Gläser und Folien bei Anwendung von Sonnenlicht und von einer 50kerzigen Glühlampe bestimmt.

Bei verschiedenen von diesen war das eine Ende des Absorptionsstreifens besonders scharf ausgeprägt, oder fiel mit einer Fraunhofer'schen Linie zusammen. Die geeignetesten wählte ich aus und bestimmte die Grenzen des Absorptionsstreifens bei Anwendung von Sonnenlicht, bezw. bei Anwendung einer 50kerzigen Glühlampe mittels

Digitized by Google

der Figur I. Indem ich dann diese absorbierenden Medien zwischen Lichtquelle und Spalt einschaltete, gelang es mir, teils die Fraunhofer'schen Linien besser sichtbar zu machen, teils neben diesen Linien neue Fixpunkte im Spektrum zu gewinnen. Namentlich war es mir mit diesem Hilfsmittel möglich, die Ablenkung der stark absorbierten Strahlen messend zu verfolgen.

Genauigkeit der Messungen:

1. Der Einfluss der Temperatur ist bereits oben behandelt.

2. Bestimmung des Prismenwinkels:

Der Prismenwinkel wurde, wie oben erwähnt, vor und nach jeder Messung bestimmt. Zu den Rechnungen wurden nur solche Messungen herangezogen, wenn beide Beobachtungen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen des Apparates 10″ ($\pm 5''$) übereinstimmten.

3. Bestimmung des Ablenkungswinkels.

Es wurden für denselben Konzentrationsgrad stets mehrere Beobachtungsreihen bei verschiedenen Prismenwinkeln gemacht.

Hier sind nur jene Resultate aufgenommen, welche nach Massgabe der Logarithmen für ($\pm 10''$) Abweichung in der Ablesung mit einem Gewichte von ($\pm 5''$) in der Rechnung unter sich übereinstimmen.

Gerechnet wurde stets nach der 7 stelligen Logarithmentafel von Vega.

Herstellung und Aufbewahrung der Lösungen:

Die Lösungen wurden nach Gewichtsverhältnissen hergestellt. Es wurde die Gewichtsmenge des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes genau festgestellt. Die Lösungen wurden verdünnt, indem die entsprechende Gewichtsmenge des Lösungsmittels zugegossen wurde, so dass einmal a gr, das 2te mal 2. a gr, das 3te mal 3. a gr des Lösungsmittels die p gr der gelösten Substanz enthalten.

Aufbewahrt wurden die Lösungen unter einer gut passenden Glasglocke. Unter die Glasglocke wurde noch gestellt, wenn es sich um alkoholische Lösungen handelte,

1) ein Schälchen mit Chlorcalcium, damit möglichst trockene Luft unter der Glasglocke sich befand;

2) ein Schälchen mit Alkohol.

§ 3. Messungen.

Die Messungen erstreckten sich zunächst auf Cyanin in Alkohol, gelöst in folgenden Konzentrationen:

Digitized by Google

Stammlösung 0,002 594 Gewichtsteile Cyanin auf 1 Gewichtst. Alkoh.
Konzentrat. $\frac{1}{2}$ 0,001 297 „ „ „ „ „ „
$\frac{1}{4}$ 0,000 648 „ „ „ „ „ „
$\frac{1}{8}$ 0,000 324 „ „ „ „ „ „
$\frac{1}{16}$ 0,000 162 „ „ „ „ „ „
$\frac{1}{32}$ 0,000 081 „ „ „ „ „ „
$\frac{1}{64}$ 0,000 040 „ „ „ „ „ „
$\frac{1}{128}$ 0,000 020 „ „ „ „ „ „

Für die Brechungsexponenten n dieser Lösungen ergaben sich die Werte, die in der Tabelle I Seite 20 zusammengestellt sind. Die Extinktionsindizes $\varkappa$ enthält Tabe II Seite 21.

Figur 2 gibt den Verlauf der Brechungsexponenten n in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Hiebei stellt die Kurve – – – – – die Brechungskurve des Lösungsmittels, also für Alkohol dar; die schwarz ausgezeichnete Kurve gibt den Verlauf der Brechungsexponenten der Cyaninlösungen; die Kurve –.–.–.– ist die Kurve der Brechungsindizes für festes Cyanin nach den Beobachtungen Pflügers, soweit die Brechungsindizes zwischen 1,357 und 1,380 liegen. Fig. 3 stellt die Extinktionsindizes $\varkappa$ dar.

Das specifische Gewicht des Lösungsmittels — Alkohol — betrug 0,8004.

Fuchsin gelöst in Alkohol in folgenden Konzentrationen:

Stammlösung 0,001 227 Gewichtsteile Fuchsin auf 1 Gewichtst. Alkoh.
Konzentrat. $\frac{1}{2}$ 0,000 613 „ „ „ „ „ „
$\frac{1}{3}$ 0,000 409 „ „ „ „ „ „
$\frac{4}{25}$ 0,000 296 „ „ „ „ „ „
$\frac{1}{10}$ 0,000 122 „ „ „ „ „ „
$\frac{1}{20}$ 0,000 061 „ „ „ „ „ „
$\frac{1}{40}$ 0,000 030 „ „ „ „ „ „

Tabelle III S. 22 enthält die Brechungsindizes, Tabelle IV S. 23 die Extinktionskoeffizienten $\varkappa$.

Figur 3 gibt den Verlauf der Brechungskoeffizienten; hier gilt dasselbe, was oben von Figur 1 gesagt ist.

Figur 4 stellt die Extinktionsindizes dar.

Digitized by Google

Tabelle I.

Brechungsindices für Cyanin in Alkohollösung.

Wellenlänge		Brechungsexponenten n der Konzentration:								
	$\lambda \cdot 10^7$	Stamm-lösung	Konzentr. $\frac{1}{2}$	Konzentr. $\frac{1}{4}$	Konzentr. $\frac{1}{8}$	Konzentr. $\frac{1}{16}$	Konzentr. $\frac{1}{32}$	Konzentr. $\frac{1}{64}$	Konzentr. $\frac{1}{128}$	Lösungs-mittel
A	7594	1,362 36	1,361 72	1,361 2	1,360 71	1,360 38	1,360 17	1,359 9	1,359 84	1,359 63
B	6874	1,366 74	1,365 61	1,364 42	1,363 48	1,362 71	1,361 50	1,360 87	1,360 51	1,360 32
C	6563	1,369 25	1,368 10	1,367 1	1,365 86	1,364 89	1,363 49	1,362 06	1,361 25	1,360 99
	6320	1,370 81	1,369 64	1,368 37	1,367 29	1,366 31	1,364 81	1,363 41	1,362 27	—
D	5896	1,370 54	1,369 64	1,368 9	1,367 9	1,366 89	1,365 9	1,365 06	1,363 90	1,363 32
	5650	1,367 20	1,366 57	1,366 29	1,365 86	1,365 4	1,364 99	1,364 61	1,364 3	1,364 13
	5590	1,365 58	1,365 39	1,365 27	1,365 2	1,364 79	1,364 69	1,364 46	1,364 3	1,364 3
	5435	1,362 15	1,362 50	1,363 00	1,363 51	1,363 77	1,364 09	1,364 16	1,364 4	1,364 8
E	5270	1,361 60	1,362 27	1,362 59	1,363 2	1,363 77	1,364 13	1,364 61	1,364 91	1,365 64
b	5169	1,362 36	1,362 87	1,363 40	1,363 88	1,364 38	1,364 81	1,365 06	1,365 48	1,365 97
F	4861	1,369 80	1,369 07	1,368 84	1,368 72	1,368 30	1,368 13	1,36 77	1,367 61	1,367 5
	4730	1,373 17	1,372 42	1,371 28	1,370 72	1,370 38	1,369 38	1,368 9	1,368 53	—
G	4308	1,386 00	1,383 67	1,381 01	1,378 32	1,376 78	1,374 94	1,373 11	1,372 35	1,371 53

Digitized by Google

Tabelle II. **Extinktionsindices für Cyanin in Alkohollösung.**

I. Stammlösung		II. Konzentr. $\frac{1}{2}$		III. Konzentr. $\frac{1}{4}$		IV. Konzentr. $\frac{1}{8}$		V. Konzentr. $\frac{1}{16}$		VI. Konzentr. $\frac{1}{32}$		VII. Konzentr. $\frac{1}{64}$	
$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$	$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$	$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$	$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$	$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$	$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$	$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$
6435	0,000 125	6335	0,000 123	6235	0,000 121	6580	0,000 038	6380	0,000 037	6380	0,000 028	6600	0,000 010
6210	230	6135	228	6150	152	6360	070	6190	056	6280	033	6335	017
6160	329	6060	420	6065	218	6090	120	6125	068	6205	037	6265	018
6140	396	6040	499	6060	225	6015	216	6070	087	6120	047	6190	021
6135	421	6025	548	6040	255	5995	258	6040	096	6085	055	6075	031
6110	505	6020	577	6010	321	5990	253	6020	109	6080	055	6070	036
6030	852	6010	650	6005	336	5940	318	5995	123	6065	058	6040	036
5985	0,001 115	5995	718	5980	410	5920	331	5990	126	6050	062	6030	036
5960	315	5975	844	5960	456	5915	345	5980	140	6020	072	5990	048
5955	334	5940	955	5950	504	5880	370	5970	148	6015	072	5985	048
5930	515	5925	0,001 006	5940	522	5825	403	5965	152	5980	080	5960	053
5905	669	5905	054	5935	546	5815	408	5955	162	5975	084	5935	057
5890	809	5875	095	5930	583	5805	413	5950	171	5935	093	5930	057
5870	927	5705	063	5860	702	5755	409	5940	179	5920	094	5795	055
5865	972	5670	012	5780	692	5745	403	5925	192	5905	099	5790	055
5840	0,002 040	5665	011	5620	554	5730	396	5905	211	5900	101	5755	051
5835	050	5635	0,000 957	5610	537	5695	382	5875	230	5720	098	5715	045
5800	070	5610	902	5600	530	5625	354	5805	250	5715	096	5710	046
5705	045	5550	782	5590	514	5575	325	5665	222	5710	096	5580	033
5680	0,001 995	5500	660	5570	489	5550	311	5605	201	5700	091	5565	033
5670	971	5480	593	5550	470	5525	295	5560	180	5680	089	5560	033
5660	946	5450	523	5510	442	5435	234	5545	167	5645	079	5505	028
5645	898	5435	509	5470	375	5395	193	5530	155	5640	079	5390	019
5635	848	5405	446	5460	367	5305	131	5520	150	5630	076	5320	015
5600	719	5365	368	5415	303	5255	108	5505	140	5595	067	5280	014
5570	574	5350	340	5400	289	4950	055	5500	136	5590	067	4905	007
5565	573	5195	193	5340	226	4645	027	5485	128	5550	057		
5530	409			5290	190			5460	115	5530	054		
5485	229			5150	127			5455	112	5515	050		
5425	011			5040	097			5430	098	5470	042		
5415	009							5400	086	5400	032		
5370	0,000 759							5380	077	5355	028		
5365	758							5315	059	5310	023		
5270	435							5280	047				
5245	359							5065	029				
5210	278												
5115	190												
4870	094												

Digitized by Google

Tabelle III.

Brechungsindices für Fuchsin in Alkohollösung.

Wellenlänge		Brechungsexponenten n							
	$\lambda \cdot 10^7$	Stammlösung	Konzentr. $\frac{1}{2}$	Konzentr. $\frac{1}{3}$	Konzentr. $\frac{4}{25}$	Konzentr. $\frac{1}{10}$	Konzentr. $\frac{1}{20}$	Konzentr. $\frac{1}{40}$	Lösungsmittel
A	7594	1,360 79	1,360 67	1,360 64	1,360 46	1,360 4	1,360 16	1,359 86	1,359 63
B	6894	1,365 08	1,364 63	1,363 44	1,363 29	1,362 66	1,362 05	1,361 6	1,360 32
	6520	1,368 19	1,367 48	1,367 01	1,366 21	1,365 2	—	—	—
D	5896	1,371 02	1,370 42	1,370 14	1,369 65	1,368 7	1,368 16	1,367 27	1,363 32
	5655	1,371 22	1,370 86	1,370 36	1,369 95	1,368 85	1,368 4	1,367 5	1,364 13
	5590	1,371 02	1,370 64	1,370 06	1,369 86	1,368 98	1,368 28	1,367 5	1,364 3
	5435	1,370 61	1,370 05	1,369 64	1,369 42	1,368 53	1,368 02	1,367 1	1,364 8
E	5270	1,369 79	1,369 24	1,368 9	1,368 6	1,367 7	1,367 22	1,366 86	1,365 64
b	5169	1,368 98	1.368 67	1,368 19	1,367 89	1,367 1	1,366 75	1,366 76	1,365 97
F	4861	1,363 24	1,363 97	1,364 02	1,364 39	1,364 99	1,365 57	1,366 12	1,367 5
	4840	1,363 03	1,363 62	1,363 79	1,364 17	1.364 97	1,365 57	1,365 99	
	4730	1,362 63	1,363 53	1,363 63	1,364 27	1,365 2	1,365 67	1,366 26	
G	4308	1,366 11	1,366 6	1,367 11	1,367 66	1,368 53	1,368 86	1,369 48	1,371 33

Digitized by Google

Tabelle IV.

Extinktionsindices für Fuchsin in Alkohollösung.

I. Stammlösung		II. Konzentr. $\frac{1}{2}$		III. Konzentr. $\frac{1}{5}$		IV. Konzentr. $\frac{4}{25}$		V. Konzentr. $\frac{1}{10}$		VI. Konzentr. $\frac{1}{20}$		VII. Konzentr. $\frac{1}{40}$	
$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$	$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$	$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$	$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$	$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$	$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$	$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$
5650	0,000 337	5750	0,000 111	5850	0,000 053	5760	0,000 052	5660	0,000 068	5765	0,000 020	5690	0,000 015
5600	606	5690	152	5700	096	5695	069	5585	100	5690	045	5685	017
5560	666	5640	166	5640	151	5675	116	5580	099	5650	061	5650	026
5525	741	5600	282	5570	242	5590	149	5555	114	5630	068	5640	026
5485	882	5580	349	5525	322	5585	149	5550	114	5605	074	5630	031
5420	967	5550	412	5520	329	5565	170	5500	145	5575	080	5600	040
5395	0,001 08	5515	470	5505	347	5535	198	5465	173	5540	088	5545	049
5360	229	5480	525	5490	377	5520	216	5425	223	5515	097	5540	049
5315	24	5470	551	5435	435	5485	273	5405	239	5500	097	5535	053
5170	12	5455	577	5285	422	5475	290	5400	245	5485	102	5530	053
5150	00	5425	612	5235	329	5465	303	5335	242	5450	105	5435	053
5115	0,000 980	5230	590	5230	329	5450	326	5330	235	5425	108	5395	053
5020	723	5210	551	5220	311	5430	342	5325	219	5250	102	5250	048
5000	706	5200	524	5215	304	5320	335	5270	167	5240	097	5240	046
4975	538	5185	497	5205	291	5290	316	5210	137	5220	092	5205	047
4945	474	5175	469	5190	277	5265	292	5105	105	5185	082	5125	037
4921	367	5140	382	5135	239	5260	281	5100	105	5135	074	5040	028
4905	363	5110	320	5125	223	5190	203	5035	090	5095	066	4925	023
4870	334	5080	271	4975	133	5120	156	5000	089	5045	058	4885	022
4810	257	5065	255	4885	082	5075	136	4890	059	5025	057	4725	014
4795	256	4980	185	4675	042	4985	102			4980	051	4715	012
4710	175	4900	131			4820	058			4900	043		
		4825	093			4730	042			4860	040		
										4345	014		

Digitized by Google

§ 4. Resultate aus den Messungen für Fuchsin und Cyanin.

I. Vergleicht man den Verlauf der Extinktionskurve und der Dispersionskurve für denselben Konzentrationsgrad, so sieht man, dass die Dispersionskurve ihr Maximum vor dem Maximum der Extinktionskurve erreicht. Im Gebiet der maximalen Extinktion fällt die Dispersionskurve steil ab, um dann allmählich zu wachsen.

(Vergl. auch Wüllner, Experimentalphysik IV. § 34, S. 207 etc.).

II. Sämtliche Dispersionskurven für die verschiedenen Konzentrationsgrade schneiden sich in ungefähr denselben Punkten, und zwar in jenen, in welchen die Dispersionskurve des Lösungsmittels die Dispersionskurve des festen Farbstoffes schneidet. Wir haben einen gemeinschaftlichen Schnittpunkt, wenn die Dispersionskurve des Lösungsmittels und die des festen Farbstoffes sich in einem Punkte schneiden (Fuchsin); wir haben 2 Schnittpunkte, wenn die Dispersionskurve des Lösungsmittels und die des festen Farbstoffes deren 2 haben (Cyanin).

Vergleiche hiezu die Resultate der Untersuchungen Ketteler's[1]) (alkoholische Cyaninlösungen) und die Resultate von Stscheglayew[2]) (Fuchsin gelöst in Anilin).

III. Wird der Konzentrationsgrad sehr gering, wie z. B. in Fig. 2 für die Konzentration 0, 000 020 Gewichtsteile Cyanin, so sehen wir, dass bereits keine Abweichung von der Farbenfolge, wie sie das Spektrum eines durchsichtigen Körpers zeigt, vorhanden ist. Mit abnehmender Wellenlänge nimmt der Brechungsexponent konstant zu. Der Einfluss der anomal brechenden Substanz macht sich aber immer noch dadurch geltend, dass in der Dispersionskurve Wendepunkte auftreten.

(Vergl. Hurion, der, wie erwähnt, aus den Brechungsexponenten des angewandten Lösungsmittels und aus den Brechungsexponenten einer normal brechenden Jodlösung die Brechungsexponenten des anomal brechenden Jod nach der Wüllner'schen Formel berechnete.

IV. Ich habe versucht, mittels der Helmholtz'schen Formel der Dispersion die in diesen Gleichungen auftretende Konstante λ_m, den Ort des Maximums der Absorption, zu berechnen.

Die Dispersionsformeln von Helmholtz lauten:

---

[1]) Ketteler: Theor. Optik. Tabelle II.

[2]) Stscheglayew: Journ. de phys. III. sér. 4. 1895. S. 546.

Digitized by Google

$$n^2 - \varkappa^2 - 1 = -\sum P\lambda^2 + \sum Q\frac{\lambda^4(\lambda^2 - \lambda_m{}^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m{}^2)^2 + \alpha^2\lambda^2};$$

$$2n\varkappa = \sum Q\frac{\alpha \cdot \lambda^5}{(\lambda_2 - \lambda_m{}^2)^2 + \alpha^2\lambda^2}.$$

Für die Lösung müssen wir auf der rechten Seite mindestens 2 Glieder nehmen, eines für das Lösungsmittel, eines für die gelöste Substanz; obige Gleichungen nehmen unter der Voraussetzung, dass α für das nicht absorbierende Lösungsmittel vernachlässigt werden kann, die Form an:

$$(1)\quad n^2 - \varkappa^2 - 1 = -P_1\lambda^2 + Q_1\frac{\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda^2{}_{m_1}} - P_2\lambda^2 + \\ + Q_2\frac{\lambda^4(\lambda^2 - \lambda_{m_2}{}^2)}{(\lambda^2 - \lambda_{m_2}{}^2)^2 + \alpha^2\lambda^2};$$

$$(2)\quad 2n\varkappa = Q_2\frac{\alpha \cdot \lambda^5}{(\lambda^2 - \lambda_{m_2}{}^2)^2 + \alpha^2\lambda^2}.$$

Die Grösse λ_{m_2}, den Ort des Maximums der Absorption des festen Farbstoffes (vergl. Wüllner IV S. 207) können wir aus Gleichung (2) berechnen und zwar ergibt sich folgende Formel:

$$(\lambda_1{}^2 - \lambda_{m_2}{}^2)^2 n_1\varkappa_1\lambda_2{}^2\lambda_3{}^2(n_3\varkappa_3\lambda_2{}^3 - n_2\varkappa_2\lambda_3{}^3) \\ + (\lambda_2{}^2 - \lambda_{m_2}{}^2)^2 n_2\varkappa_2\lambda_1{}^2\lambda_3{}^2(n_1\varkappa_1\lambda_3{}^3 - n_3\varkappa_3\lambda_1{}^3) \\ + (\lambda_3{}^2 - \lambda_{m_2}{}^2)^2 n_3\varkappa_3\lambda_1{}^2\lambda_2{}^2(n_2\varkappa_2\lambda_1{}^3 - n_1\varkappa_1\lambda_2{}^3) = 0;$$

oder:

$$(\lambda_1{}^2 - \lambda_{m_2}{}^2)^2\frac{n_1\varkappa_1}{\lambda_1{}^5}\cdot\left(\frac{n_3\varkappa_3}{\lambda_3{}^3} - \frac{n_2\varkappa_2}{\lambda_2{}^3}\right) + (\lambda_2{}^2 - \lambda_{m_2}{}^2)^2\frac{n_2\varkappa_2}{\lambda_1{}^3}\left(\frac{n_1\varkappa_1}{\lambda_1{}^3} - \frac{n_3\varkappa_3}{\lambda_3{}^3}\right) \\ + (\lambda_3{}^2 - \lambda_{m_2}{}^2)^2\frac{n_3\varkappa_3}{\lambda_3{}^5}\left(\frac{n_2\varkappa_2}{\lambda_2{}^3} - \frac{n_1\varkappa_1}{\lambda_1{}^3}\right) = 0;$$

n_1, n_2, n_3 sind 3 beobachtete Brechungsexponenten, $\varkappa_1$ $\varkappa_2$ $\varkappa_3$ die zugehörigen Extinktionskoeffizienten, λ_1, λ_2, λ_3 die entsprechenden Wellenlängen.

Berechnet man aus obiger Formel $\lambda_{m_2}{}^2$, so erhält man für λ_{m_2} für die verschiedenen Konzentrationsgrade von Cyanin:

	λ_{m_2}
Stammlösuug	0,000 562
Konzentration $\frac{1}{2}$	0,000 565 4
Konzentration $\frac{1}{4}$	0,000 564 3
Konzentration $\frac{1}{8}$	0,000 563 3
Konzentration $\frac{1}{16}$	0,000 576 0
Konzentration $\frac{1}{32}$	0,000 569 0
Konzentration $\frac{1}{64}$	0,000 560 9

Digitized by Google

Bilden wir hieraus den Mittelwert, so erhalten wir für λ_{m_2} den Wert:

$$\lambda_{m_2} = 0{,}000\,565\,8.$$

Diesen Wert hat Pflüger[1]) für das Maximum der Absorption des festen Cyanins direkt experimentell bestimmt.

Der Ort des Maximums der Absorption des festen Farbstoffes lässt sich also mit Hilfe der Helmholtz'schen Formeln aus 3 beobachteten Brechungsexponenten und Extinktionskoeffizienten aus beliebig konzentrierten Lösungen berechnen. Die Uebereinstimmung ist um so besser, je konzentrierter die Lösung ist.

Ebenso ergibt sich für λ_{m_2} für Fuchsin:

	λ_{m_2}
Stammlösung	0,000 518 1
Konzentration	0,000 522 1
Konzentration	0,000 522 4
Konzentration	0,000 519 4
Konzentration	0,000 521 9
Konzentration	0,000 522 5
Konzentration	0,000 520 8
Mittelwert:	0,000 520 9

Auch diese Grösse stimmt mit der von Pflüger[2]) experimentell bestimmten überein.

III. Messungen an wässerigen Lösungen von übermangansaurem Kali.

Es wurden die Extinktionsindizes bestimmt für die 2 Konzentrationen:

Stammlösung: 0,003 106 Gewichtsteile auf 1 Gewichtsteil Wasser
Konzentration $\frac{1}{5}$: 0,000 621 „ „ 1 „ „

Die Absorptionskoeffizienten wurden ebenso bestimmt wie oben für Fuchsin und Cyanin und hieraus die Extinktionskoeffizienten berechnet.

Der numerische Wert für die Extinktionsindizes der einzelnen Absorptionsmaxima, von denen das übermangansaure Kali bekanntlich 5 zeigt, ist nicht für alle 5 gleich, sondern sie sind verschieden.

In Tabelle V sind die numerischen Werte der Extinktionsindizes zusammengetragen; Fig. 6 gibt den Verlauf derselben in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge wieder.

[1]) Pflüger: Wied. Ann. 65, S. 207, 1898.
[2]) Ders., Wied. Ann. 65, S. 194, 1898.

Digitized by Google

Tabelle V.

Extinktionsindices für eine wässerige Lösung von übermangansaurem Kali.

I. Stammlösung 0,003 106 Gewichtsteile übermangansaures Kali auf 1 Gewichtsteil Wasser		II. Konzentration $\frac{1}{5}$ 0,000 621 Gewichtsteile mangansaures Kali auf 1 Gewichtsteil Wasser	
$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$	$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$
5845	0,000 034	5830	0,000 018
5715	063	5775	023
5700	075	5730	032
5675	101	5690	039
5665	116	5665	048
5620	115	5630	039
5615	100	5620	031
5610	095	5595	031
5590	073	5570	039
5550	073	5560	042
5525	098	5555	047
5515	113	5540	053
5485	166	5525	061
5470	196	5515	066
5450	247	5505	077
5445	271	5490	084
5430	317	5445	083
5395	315	5425	076
5380	268	5410	065
5370	243	5395	060
5310	241	5345	059
5295	263	5315	074
5260	307	5300	081
5240	330	5295	083
5190	326	5290	085
5170	302	5240	085
5155	257	5230	082
5150	233	5220	080
5115	231	5195	073
5105	254	5080	074
5070	295	5055	077
5005	249	5030	070
4990	221	5005	060
4955	178	4995	050
4925	149	4980	047
4890	148	4965	037
4855	146	4915	037
4840	099	4905	042
4825	086	4885	046
4820	081	4875	042
4795	063	4865	037
4770	053	4855	034
		4840	027
		4800	019
		4700	017

Digitized by Google

Tabelle VI. **Extinktionsindices für Jod, gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln.**

Jod in Alkohollösung		in Aetherlösung		in Schwefelkohlenstoff-lösung		in Chloroformlösung		in Benzollösung	
$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$	$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$	$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$	$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$	$\lambda \cdot 10^7$	$\varkappa$
5120	0,000 013	5210	0,000 023	5970	0,000 026	5680	0,000 040	5620	0,000 014
4905	021	5185	023	5795	041	5555	049	5485	024
4900	021	5075	035	5675	050	5525	050	5400	031
4770	028	4990	044	5665	051	5455	063	5365	038
4670	033	4960	044	5625	058	5395	072	5325	043
4570	036	4890	050	5595	064	5380	077	5295	047
4510	040	4830	055	5555	069	5295	096	5270	051
4505	040	4770	059	5430	099	5245	111	5250	054
4420	045	4680	058	5355	126	5075	120	5200	060
4350	050	4590	053	5280	135	5015	118	5160	064
4305	054	4575	052	5200	142	4970	105	5120	068
4265	057	4540	047	5090	147	4905	089	5100	071
4225	059	4445	039	5025	137	4830	070	5090	071
4185	062	4150	018	4985	128	4795	064	5045	074
				4915	115	4745	054	4895	072
				4860	088	4725	043	4885	072
				4765	059	4645	041	4850	068
				4755	054	4555	032	4825	064
				4720	048	4455	019	4800	060
				4690	042			4760	055
				4635	032			4725	049
				4570	020			4685	045
								4665	041
								4620	032
								4520	020
								4410	011

Digitized by Google

Messungen der Extinktionskoeffizienten für Jod in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Erscheinung, dass die Lage des Absorptionsmaximums einer Lösung auch vom Lösungsmittel abhängt, ist namentlich bei Jod auffällig und war schon öfter Gegenstand der Untersuchung. Ueber diesen Gegenstand arbeiteten Loeb, H. Gautier und Charpy[1]) „Ueber die Verwandtschaften des Jod in gelöstem Zustande", H. Rigollot[2]): „Ueber die Absorptionsspektra der Jodlösungen", A. Stock[3]): „Ueber die verschiedenfarbigen Lösungen des Jod".

Im Anschlusse an meine obigen Messungen der Extinktionsindizes versuchte ich, die Grösse der Extinktionskoeffizienten für Jod, gleich konzentriert, in verschiedenen Lösungsmitteln zu bestimmen.

Es wurden untersucht:

Jod gelöst in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und zwar immer 0,002495 Gewichtsteile Jod auf 1 Gewichtsteil des Lösungsmittels:

Die Grösse des Extinktionsindex ist für verschiedene Lösungsmittel verschieden. Mit dem Lösungsmittel variiert der Ort des Absorptionsmaximums und die numerische Grösse desselben.

Anhang[4]):

Ableitung der Theorie der anomalen Dispersion vom Standpunkte der hydrodynamischen Theorie aus.

Für die x Komponente der Stromdichte in einem Molekül der Gattung j, hervorgerufen von auffallenden elektrischen Wellen, für die Grösse u, gilt nach Drude[5]) eine Gleichung von der Form

$$\alpha) \quad u_j + a_j \frac{d_j u}{dt} + b_j \frac{d^2 u_j}{dt^2} = \frac{\varepsilon_j}{4\pi c} \frac{\partial x}{\partial t};$$

Analoge Gleichungen gelten für die Grössen v_j und w_j, für die y- und z-Komponenten der Stromdichte. Die weitere Behandlung dieser Gleichungen α führt dann zu den bekannten Dispersionsgleichungen

---

[1]) H. Gautier und Charpy: Compt. Rend. 111, p. 645, 1890.

[2]) H. Rigollot: Compt. Rend. 112, p. 38, 1891.

[3]) Stock: Sitzungsber. d. Soc. physico-medica. Erlangen, Febr. 1893.

[4]) Dieser Anhang wurde unter Anleitung von Herrn Privatdocent Dr. Korn angefertigt in dessen Privatissimum „Anleitung zu selbständigen Arbeiten auf dem Gebiete der theoretischen Physik".

[5]) Drude: Physik des Aethers, S. 522 und 527.

Digitized by Google

$$\beta) \quad n^2 - \varkappa^2 = \varepsilon_0 + \sum_j \frac{\varepsilon_j\left(1 - \frac{b_j}{\tau^2}\right)}{\left(1 - \frac{b_j}{\tau^2}\right)^2 + \frac{a_j^2}{\tau^2}}$$

$$2n\varkappa = \sum_j \frac{\frac{\varepsilon_j a_j}{\tau}}{\left(1 - \frac{b_j}{\tau^2}\right)^2 + \frac{a_j^2}{\tau^2}};$$

Auf dieselbe Gleichung α kommen wir, von der hydrodynamischen Theorie ausgehend.

Die Grundlage der hydrodynamischen Theorie der elektrischen Erscheinungen ist die Annahme der Geschwindigkeitskomponenten in Leitern und Dielektrika von der Form:

$$1) \quad \begin{aligned} u &= u_0 + u_1 cos 2\pi \frac{t}{T} + u_2 sin 2\pi \frac{t}{T}; \\ v &= v_0 + v_1 cos 2\pi \frac{t}{T} + v_2 sin 2\pi \frac{t}{T}; \\ w &= w_0 + w_1 cos 2\pi \frac{t}{T} + w_2 sin 2\pi \frac{t}{T}; \end{aligned}$$

wo T eine sehr kleine Zeitdauer darstellt.

u_1, v_1, w_1 werden als die elektrischen Komponenten
u_2, v_2, w_2 „ „ „ magnetischen „
an der Stelle (xyz) bezeichnet.

u_0, v_0, w_0 werden im Folgenden als ausserordentlich klein vernachlässigt; sie stellen die sichtbaren Geschwindigkeiten dar.

Im Dielektrikum bestehen die mit den Maxwell'schen Gleichungen des Dielektrikums übereinstimmenden Relationen:

$$2) \quad \begin{aligned} \mathfrak{u}_1 &= -c_1 \frac{\partial u_2}{\partial t}; \\ \mathfrak{v}_1 &= -c_1 \frac{\partial v_2}{\partial t}; \\ \mathfrak{w}_1 &= -c_1 \frac{\partial w_2}{\partial t}; \\ \mathfrak{u}_2 &= +c_2 \frac{\partial u_1}{\partial t}; \\ \mathfrak{v}_2 &= +c_2 \frac{\partial v_1}{\partial t}; \\ \mathfrak{w}_2 &= +c_2 \frac{\partial w_1}{\partial t}; \end{aligned}$$

Digitized by Google

$$\frac{\partial u_1}{\partial x}+\frac{\partial v_1}{\partial y}+\frac{\partial w_1}{\partial z}=0$$
$$\frac{\partial u_2}{\partial x}+\frac{\partial v_2}{\partial y}+\frac{\partial w_2}{\partial z}=0$$

Dabei sind c_1 und c_2 Konstante und die Grössen $\left.\begin{matrix}\mathfrak{u}_1, \mathfrak{v}_1, \mathfrak{w}_1\\ \mathfrak{u}_2, \mathfrak{v}_2, \mathfrak{w}_2\end{matrix}\right\}$ durch folgende Gleichungen definiert:

$$3)\quad \begin{aligned}\mathfrak{u}_1&=\frac{\partial w_1}{\partial y}-\frac{\partial v_1}{\partial z};\\ \mathfrak{v}_1&=\frac{\partial u_1}{\partial z}-\frac{\partial w_1}{\partial x};\\ \mathfrak{w}_1&=\frac{\partial v_1}{\partial x}-\frac{\partial u_1}{\partial y};\\ \mathfrak{u}_2&=\frac{\partial w_2}{\partial y}-\frac{\partial v_2}{\partial z};\\ \mathfrak{v}_2&=\frac{\partial u_2}{\partial z}-\frac{\partial w_2}{\partial x};\\ \mathfrak{w}_2&=\frac{\partial v_2}{\partial x}-\frac{\partial u_2}{\partial y}.\end{aligned}$$

Im Leiter dagegen weichen die Gleichungen der hydrodynamischen Theorie von der Theorie Maxwells ab. Die elektrischen Komponenten erfüllen im Leiter die Bedingungen der Wirbellosigkeit:

$$4)\quad \begin{aligned}\frac{\partial w_1}{\partial y}-\frac{\partial v_1}{\partial z}&=0\\ \frac{\partial u_1}{\partial z}-\frac{\partial w_1}{\partial x}&=0\\ \frac{\partial v_1}{\partial x}-\frac{\partial u_1}{\partial y}&=0\end{aligned}$$

die magnetischen Komponenten genügen der Inkompressibilitäts-Bedingung:

$$5)\quad \frac{\partial u_2}{\partial x}+\frac{\partial v_2}{\partial y}+\frac{\partial w_2}{\partial z}=0$$

Aus diesen Gleichungen ergeben sich mittels des Ansatzes des *D'*Alembert'schen Prinzipes bei Voraussetzung innerer Reibung für einen ruhenden Leiter die Gleichungen:

$$6)\quad \begin{aligned}\triangle \mathfrak{u}_2&=\frac{1}{\varkappa}\cdot\frac{\partial \mathfrak{u}_2}{\partial t}\\ \triangle \mathfrak{v}_2&=\frac{1}{\varkappa}\cdot\frac{\partial \mathfrak{v}_2}{\partial t}\\ \triangle \mathfrak{w}_2&=\frac{1}{\varkappa}\cdot\frac{\partial \mathfrak{w}_2}{\partial t}\end{aligned}$$

Gleichungen, analog denen für eine reibende Flüssigkeit.

Digitized by Google

und: $$\frac{d}{d}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x}+\frac{\partial v_1}{\partial y}+\frac{\partial w_1}{\partial z}\right)=0$$

$\varkappa$ ist dabei eine Reibungskonstante.

$\left.\begin{matrix}\mathfrak{u}_2\\ \mathfrak{v}_2\\ \mathfrak{w}_2\end{matrix}\right\}$ sind den Stromkomponenten proportional.

Aus den letzten Differentialgleichungen ergeben sich bei geeigneten Annahmen an der Grenze für:

$\left.\begin{matrix}\mathfrak{u}_2\\ \mathfrak{v}_2\\ \mathfrak{w}_2\end{matrix}\right\}$ im ruhenden Leiter folgende Gleichungen. (Vgl. Korn, Hydrodynamische Theorie S. 249.)

$$\mathfrak{u}_2=\frac{\partial\Phi}{\partial x}-\frac{1}{4\pi\varkappa}\cdot\frac{\partial}{\partial t}\int_i\frac{\mathfrak{u}_2}{r}d\tau;$$

8) $$\mathfrak{v}_2=\frac{\partial\Phi}{\partial y}-\frac{1}{4\pi\varkappa}\cdot\frac{\partial}{\partial t}\int_i\frac{\mathfrak{v}_2}{r}d\tau;$$

$$\mathfrak{w}_2=\frac{\partial\Phi}{\partial z}-\frac{1}{4\pi\varkappa}\cdot\frac{\partial}{\partial t}\int_i\frac{\mathfrak{w}_2}{r}d\tau.$$

Die Integrale mit dem Index i sind dabei über den Innenraum des Leiters zu erstrecken und Φ ist proportional einer Funktion, die die Rolle des elektrostatischen Potentials spielt, die ersten Glieder rechts ergeben die Strömungen infolge des Potentials Φ, die zweiten die Strömungen infolge der Induktion.

Der Unterschied gegen die Gleichungen von Drude besteht darin, dass in der Gleichung analog der Gleichung

$i\,.\,w=V_1-V_2-L\frac{di}{dt}lx'c$ (Drude: Phys. d. Aethers Glg (62) S. 521)

eine äussere elektrische Kraft nicht angenommen ist. Trotzdem in unsern Gleichungen ein Glied $lx'c$ fehlt, kommen wir zu demselben Resultat wie Drude, wenn wir jedes leitende Medium mit einem dielektrischen Medium durchsetzt denken.

Wir legen einen Querschnitt durch den Leiter und nehmen die z-Axe senkrecht zu diesem Querschnitt. Der Querschnitt trifft teils leitende, teils dielektrische Platten.

Die Gleichung:

9) $$\mathfrak{w}_2=C_1(V_1-V_2)+C_2\frac{\partial\mathfrak{w}_2}{\partial t}$$

gilt nach (8) für jede leitende Platte, wenn V_1-V_2 die Potentialdifferenz an der oberen und unteren Seite der Platte vorstellt.

Digitized by Google

Dagegen gilt für jede dielektrische Platte nach (2).

$$10) \qquad \mathfrak{w}_2 = C_3 \frac{\partial w_1}{\partial t}.$$

Im Leiter haben wir überdies, entsprechend der Gleichung (63) S. 521 in Drude: Phys. d. Aethers) folgende Beziehung:

$$11) \qquad \mathfrak{w}_2 = -C \frac{\partial (V_1 - V_2)}{\partial t}.$$

Aus 2) und 11) folgt eine Gleichung von der Form:

$$12) \qquad \alpha \,.\, \mathfrak{w}_2 + \beta \frac{\partial \mathfrak{w}_2}{\partial t} + \gamma \frac{\partial^2 \mathfrak{w}_2}{\partial t^2} = 0.$$

α, β, γ sind Konstante.

Für den leitenden Querschnitt ist also:

$$12\,a) \qquad \alpha \,.\, \mathfrak{w}_2 + \beta \frac{\partial \mathfrak{w}_2}{\partial t} + \gamma \frac{\partial^2 \mathfrak{w}_2}{\partial t^2} = 0.$$

Für die dielektrischen Querschnittsteile ist:

$$12\,b) \qquad \mathfrak{w}_2 = C_3 \frac{\partial w_1}{\partial t}.$$

Für die Mittelwerte $\overline{\mathfrak{w}}_2$ der $\mathfrak{w}_2$ folgt eine Gleichung von der Form:

$$13) \qquad \overline{\mathfrak{w}}_2 + a \frac{\partial \overline{\mathfrak{w}}_2}{\partial t} + b \frac{\partial^2 \overline{\mathfrak{w}}_2}{\partial t^2} = \frac{\varepsilon}{4\pi c} \frac{\partial w_1}{\partial t};$$

a, b, c, ε sind Konstante; vergl. Drude Phys. d. Aethers Gl. 67. S. 522.

In jeder leitenden Platte haben wir ferner die Gleichungen:

$$\frac{\partial w_1}{\partial y} - \frac{\partial v_1}{\partial z} = 0$$

$$\frac{\partial u_1}{\partial z} - \frac{\partial w_1}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial v_1}{\partial x} - \frac{\partial u_1}{\partial y} = 0$$

Also:

$$14) \qquad \mathfrak{w}_1 = 0.$$

Dagegen ist im Dielektrikum:

$$15) \qquad \mathfrak{w}_1 = -\frac{1}{c_1} \cdot \frac{\partial w_2}{\partial t}.$$

Also gilt für den Mittelwert $\overline{\mathfrak{w}}_1$ eine Gleichung von der Form

$$16) \qquad \overline{\mathfrak{w}}_1 = -C \frac{\partial w_2}{\partial t}.$$

Während sich die Mittelwerte von $\mathfrak{w}_1$ $\mathfrak{w}_2$, von den einzelnen

Digitized by Google

$\mathfrak{w}_1$, $\mathfrak{w}_2$ wesentlich unterscheiden können, sollen die Unterschiede von $\left.\begin{matrix} u_1, & v_1, & w_1 \\ u_2, & v_2, & w_2 \end{matrix}\right\}$ in kleinen Räumen ausserordentlich klein sein, so dass wir für $\left.\begin{matrix} u_1, & v_1, & w_1 \\ u_2, & v_2, & w_2 \end{matrix}\right\}$ selbst, ohne einen wahrnehmbaren Fehler zu machen, ihre Mittelwerte setzen können. Wir können also (13) und (16) auch so schreiben:

$$17) \qquad \bar{\mathfrak{w}}_2 + a\frac{\partial \bar{\mathfrak{w}}_2}{\partial t} + b\frac{\partial^2 \bar{\mathfrak{w}}_2}{\partial t^2} = \frac{\varepsilon}{4\pi c}\frac{\partial \bar{w}_1}{\partial t};$$

$$\bar{\mathfrak{w}}_1 = -C\frac{\partial \bar{w}_2}{\partial t};$$

ausserdem haben wir noch die Gleichungen:

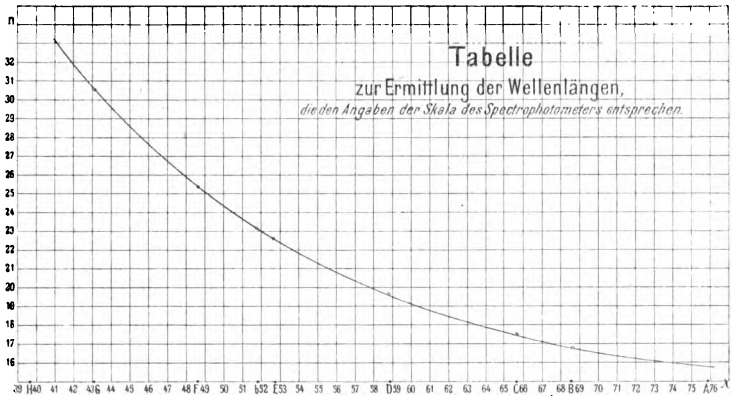
$$18) \qquad \begin{aligned} \bar{\mathfrak{u}}_1 &= \frac{\partial \bar{w}_1}{\partial y} - \frac{\partial \bar{v}_1}{\partial z}; \\ \bar{\mathfrak{v}}_1 &= \frac{\partial \bar{u}_1}{\partial z} - \frac{\partial \bar{w}_1}{\partial x}; \\ \bar{\mathfrak{w}}_1 &= \frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x} - \frac{\partial \bar{u}_1}{\partial y}; \end{aligned}$$

$$19) \qquad \begin{aligned} \bar{\mathfrak{u}}_2 &= \frac{\partial \bar{w}_2}{\partial y} - \frac{\partial \bar{v}_2}{\partial z}; \\ \bar{\mathfrak{v}}_2 &= \frac{\partial \bar{u}_2}{\partial z} - \frac{\partial \bar{w}_2}{\partial x}; \\ \bar{\mathfrak{w}}_2 &= \frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x} - \frac{\partial \bar{u}_2}{\partial y}; \end{aligned}$$

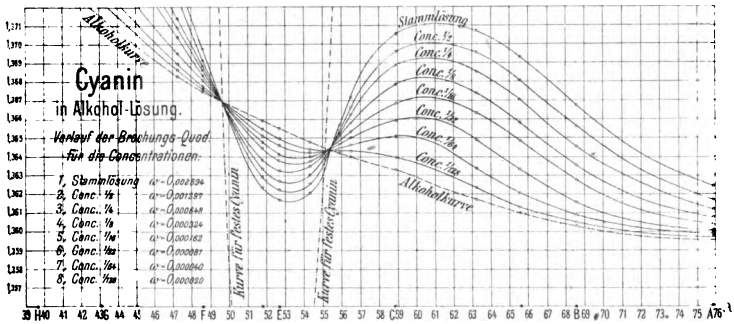
die Gleichungen (17) (18) (19) geben uns die Gleichungen der Dispersion in derselben Form, wie sie von Drude aufgestellt sind.

Digitized by Google

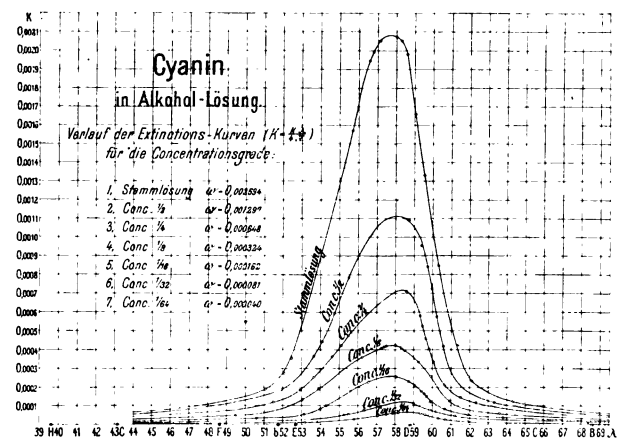
I.



II.



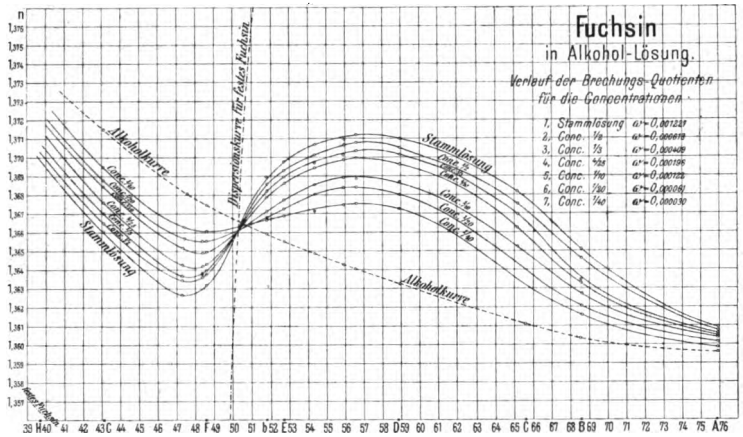
III.



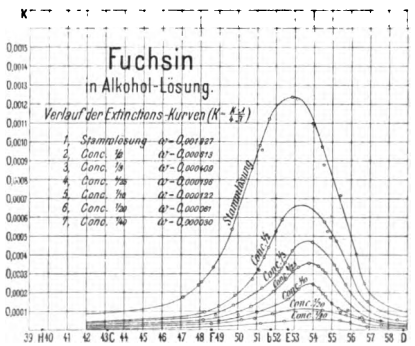
Digitized by Google

Digitized by Google

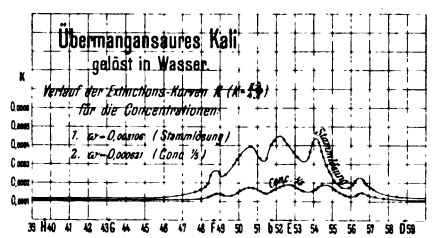
IV.



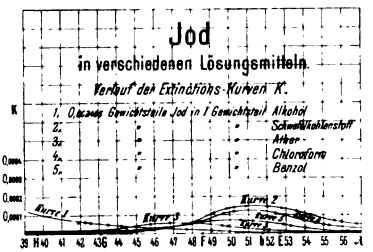
V.



VI.



VII.



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incur by retaining it beyond the speci time.

Please return promptly.

DUE MAR 7 1916

Digitized by Google

Phys 2853.3
Messungen uber die dispersion und
Cabot Science 003494516
3 2044 091 975 003

Digitized by Google